

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of:

Susanne KNOP, et al. : Attorney Docket: 2002DE138  
Serial No.: to be Assigned :  
Filed: October 14, 2003 :  
For: Flame-Retardant Flexible Polyurethane Foams  
With High Aging Resistance

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY**


Mail Stop Patent Application  
Commissioner for Patents  
P. O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent application mentioned in the declaration of this application is hereby claimed:

Country:	Germany
Application No.	102 47 974.7
Filing Date:	15 October 2002

The certified copy of the above-mentioned patent application is attached.  
Respectfully submitted,

  
Anthony A. Bisulca  
Attorney for Applicant  
Registration No. 40,913

**(CUSTOMER NUMBER 25,255)**

Clariant Corporation  
Industrial Property Department  
4000 Monroe Road  
Charlotte, NC 28205  
Phone 704 331-7151  
Fax 704 331-7707

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung



**Aktenzeichen:** 102 47 974.7



**Anmeldetag:** 15. Oktober 2002

**Anmelder/Inhaber:** Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Flammwidrige Polyurethanweichschäume mit hoher Alterungsbeständigkeit

**IPC:** C 08 L, C 08 K, C 08 G



**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 5. Juni 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Wehnmoyr

## Beschreibung

## 5 Flammwidrige Polyurethanweichschäume mit hoher Alterungsbeständigkeit

Die Erfindung betrifft flammwidrige Polyurethanweichschäume mit hoher Alterungsbeständigkeit und ein Verfahren zu deren Herstellung.

- 10 Polyurethanschaumstoffe werden in vielen Bereichen, wie Möbel, Matratzen, Transport, Bau und technische Dämmung als Kunststoffe eingesetzt. Zum Erreichen hoher Flammchutzanforderungen, wie sie für Materialien u. a. für den Automobil-,  
15 Bahn- und Flugzeuginnenausstattungs-bereich sowie die Bausolierung gefordert sind, müssen Polyurethanschaumstoffe in der Regel mit Flammschutzmitteln ausgerüstet werden. Hierzu sind eine Vielzahl unterschiedlicher Flammschutzmittel bekannt und kommerziell erhältlich. Deren Verwendung stehen allerdings vielfach erhebliche anwendungstechnische Probleme bzw. toxikologische Bedenken entgegen.
- 20 So treten bei Verwendung fester Flammschutzmittel wie z.B. Melamin, Ammoniumpolyphosphat und Ammoniumsulfat dosiertechnische Probleme auf, die vielfach Modifikationen der Verschäumenanlagen, d.h. aufwendige Umbauten und Anpassungen notwendig machen. Ein Großteil der eingesetzten flüssigen  
25 Flammschutzmittel, wie beispielsweise Tris(2-chlorethyl)-phosphat und Tris(2-chlorisopropyl)phosphat sind durch eine deutliche Migrationsneigung gekennzeichnet, die die Verwendbarkeit in offenzelligen Polyurethanweichschaumsystemen für die Automobil-Innenausstattung aufgrund der Anforderungen an die kondensierbaren Emissionen (Fogging) weitgehend einschränken.
- 30 Unter Fogging versteht man die Kondensation von verdampften flüchtigen Bestandteilen aus der Kraftfahrzeug-Innenausstattung an Glasscheiben, insbesondere an der Windschutzscheibe. Diese Erscheinung kann nach DIN 75201 quantitativ beurteilt werden.

Weiterhin werden aus ökotoxikologischen Gesichtspunkten sowie aufgrund verbesserter Brandnebenerscheinungen bezüglich Rauchgasdichte und Rauchgastoxizität halogenfreie Flammenschutzmittelsysteme bevorzugt. Auch aus anwendungstechnischen Gründen können halogenfreie Flammenschutzmittel von besonderem Interesse sein. So beobachtet man z.B. bei der Verwendung von halogenierten Flammenschutzmitteln starke Korrosionserscheinungen an den zur Flammkaschierung von Polyurethanschäumen verwendeten Anlagenteilen. Dies kann auf die bei der Flammkaschierung halogenhaltiger Polyurethanschäume auftretenden Halogenwasserstoffsäure-Emissionen zurückgeführt werden.

Als Flammkaschierung bezeichnet man ein Verfahren zur Verbindung von Textilien und Schaumstoffen, bei der eine Seite einer Schaumstoffolie mit Hilfe einer Flamme angeschmolzen und in unmittelbarem Anschluss daran mit einer Textilbahn verpresst wird.

Vor dem Hintergrund des Trends zur Berücksichtigung von gasförmigen Emissionen (Volatile Organic Compounds = VOC) ergeben sich zudem wachsende Anforderungen an die Migrationsstabilität von Flammenschutzmitteln.

Lösungen im Sinne hoher Migrationsstabilität bieten hydroxylgruppentragende oligomere Phosphorsäureester (DE-OS 43 42 972) und Hydroxyalkylphosphonate (DE-OS-199 27 548).

Die bisher bekannten Polyurethanschäume weisen häufig den Nachteil auf, dass beim Einsatz von reaktiven, flüssigen halogenfreien Flammenschutzmitteln, insbesondere bei den in der DE-OS-43 42 972 genannten Phosphorsäureestern und den in der DE-OS-199 27 548 genannten Phosphonsäureestern zwar eine hoher Flammschutzmitteleffekt erreicht wird, aber gleichzeitig ein stark weichmachender Effekt auftritt und der resultierende Polyurethanschäum eine hohe hydrolytische Instabilität aufweist und dementsprechend nur eine geringe Hydrolysealterungsbeständigkeit der schaummechanischen Eigenschaften aufweist.

Zwar kann die Hydrolysealterungsbeständigkeit durch den Einsatz von halogenhaltigen Flammenschutzmittel verbessert werden, allerdings müssen dann

unter anderem die oben beschriebenen Nachteile von halogenhaltigen Flammenschutzmittel in Bezug auf Rauchgastoxizität, Rauchgasdichte und Bildung von halogenhaltigen Spaltprodukten in Kauf genommen werden.

- 5 Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein halogenreduzierten und emissionsstabilen Polyurethanschaum zur Verfügung zu stellen, der gegenüber einem halogenfreien flammgeschützten Polyurethanschaum eine verbesserte Hydrolysealterungsbeständigkeit aufweist und gleichzeitig in seinem Halogengehalt gegenüber einem Polyurethanschaum der bereits bekannten Art reduziert ist.

10

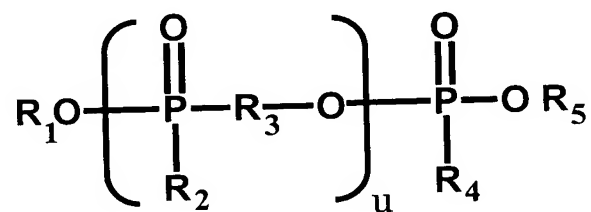
Die vorliegende Aufgabe wird gelöst durch flammwidrige Polyurethanweichschäume mit hoher Alterungsbeständigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Mischung aus Hydroxyalkylphosphonaten und chlorierten Phosphorsäureestern enthalten.

- 15 Bevorzugt enthält die Mischung 40 bis 60 Gew.-% Hydroxyalkylphosphonate und 60 bis 40 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester.

Besonders bevorzugt enthält die Mischung 45 bis 55 Gew.-% Hydroxyalkylphosphonate und 55 bis 45 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester.

20

Die Hydroxyalkylphosphonate entsprechen der allgemeinen Formel I,



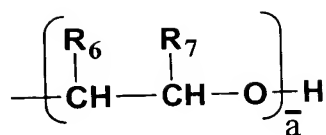
25

(I)

in der

- 30 u eine Kettenlänge von 0 bis 10

R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> gleich oder verschieden sind und einen hydroxylgruppenhaltigen Rest der allgemeinen Formel II



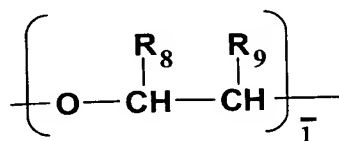
(II)

5

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen

R<sub>3</sub> einen Rest der allgemeinen Formel III

10



(III)

$\bar{a}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

15

$\bar{1}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4 bedeuten und

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen.

Bevorzugt bedeutet u eine Kettenlänge von 0 oder 1,  $\bar{a}$  eine durchschnittliche

20

Kettenlänge von 1 bis 2,  $\bar{1}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2 und R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>

sind gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander für eine

Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> sind gleich oder verschieden sind

stehen unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 C-Atomen.

25

Bevorzugt handelt es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten um

Methanphosphonsäureoxethylat, Ethanphosphonsäureoxethylat,

Methanphosphonsäurepropoxylat, Ethanphosphonsäure-propoxylat,

Propanphosphonsäureoxethylat, Propanphosphonsäurepropoxylat, Diethylenglykol-

bis-(hydroxyalkoxy)methanphosphonat, und/oder Ethylenglykol-bis-

30

(hydroxyalkoxy)ethanphosphonat. Erfindungsgemäß gehören hierzu auch die Diester

und oligomere Diester der Ethan- bzw. Methanphosphonsäure mit Seitenketten von

Blockcopolymeren aus Oxiran und Methyloxiran.

- Bevorzugt handelt es sich bei den halogenierten Phosphorsäureestern um Tris(2-chlorethyl)phosphat, Tris(2-chlorisopropyl)phosphat, Dichlorisopropylphosphat, Trisdichlorisopropylphosphat und/oder Tetrakis(2-chlorethyl)ethylendiphosphat.
- 5 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweichschäumen mit hoher Alterungsbeständigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass man organische Polyisocyanate mit Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit üblichen Treibmitteln, Stabilisatoren, Aktivatoren und/oder weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen in Gegenwart von halogenfreien Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern umsetzt.
- 10
- Bevorzugt werden organische Polyisocyanate mit Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit üblichen
- 15 Treibmitteln, Stabilisatoren, Aktivatoren und/oder weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen in Gegenwart einer Mischung von halogenfreien Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern umgesetzt.
- 20 Bevorzugt werden Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern in einer Menge von 0,01 bis 50 Gewichtsteilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt.
- 25 Bevorzugt werden Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt.
- 30 Besonders bevorzugt werden Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsteilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt.

Bei den Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I handelt es sich um bei Verarbeitungstemperatur flüssige Verbindungen.

Bei den Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I handelt es sich um gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen.

Die Herstellung von Schaumstoffen auf Isocyanatbasis ist an sich bekannt und z.B. in der DE-OS 16 94 142, DE-OS 16 94 215 und DE-OS 17 20 768 beschrieben.

Es handelt sich dabei vorwiegend um Urethan- und/oder Isocyanurat- und/oder Allophanat- und/oder Uretidion- und/oder Harnstoff- und/oder Carbodiimidgruppen aufweisende Schaumstoffe. Die erfindungsgemäße Verwendung erfolgt vorzugsweise bei der Herstellung von Polyurethan- und Polyisocyanurat-Schaumstoffen.

Für die Herstellung der Schaumstoffe auf Isocyanatbasis werden eingesetzt:

Als Ausgangskomponenten: Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate (z.B. W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, S. 75-136), beispielsweise solche der Formel  $Q(NCO)_n$ ,

in der  $n = 2$  bis 4, vorzugsweise 2 bis 3, und Q einen aliphatischen

Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 C-

Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15,

vorzugsweise 8 bis 13 C-Atomen, bedeuten, z.B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 28 32 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden. Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. von 4,4'- und/oder 2,4'-

Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

Ausgangskomponenten sind ferner Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10.000 („Polyolkomponente“). Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiogruppen oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise



- Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 1000 bis 6000, vorzugsweise 200 bis 6000, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 6 Hydroxylgruppen aufweisende Polyether und Polyester sowie Polycarbonate und
- 5 Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind und wie sie etwa in der DE-OS 28 32 253 beschrieben werden. Die mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyether und Polyester sind erfindungsgemäß bevorzugt.
  
- 10 Gegebenenfalls sind weitere Ausgangskomponenten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 399. Auch in diesem Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiogruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen
- 15 und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Beispiele hierfür werden ebenfalls in der DE-OS 28 32 253 beschrieben.
  
- 20 Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen dienen als Treibmittel, z.B. n-Pentan, i-Pentan, Cyclopentan, halogenhaltige Alkane, wie Trichlormethan, Methylenchlorid oder Chlorfluoralkane, CO<sub>2</sub> und andere.
  
- 25 Gegebenenfalls werden Hilfs- und Zusatzmittel mitverwendet wie Katalysatoren der an sich bekannten Art, oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole und Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder
- 30 Farbstoffe und weitere Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe, wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß- oder Schlämmkreide (DE-OS 27 32 292).

Eine weitere Übersicht über die zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen verwendeten Roh-, Hilfs- und Zusatzstoffe sowie die Verfahrenstechnik zur Herstellung dieser ist im Kunststoff-Handbuch 7 „Polyurethane“ von Dr. Günther Oertel, 3. neu bearb. Aufl. 1993, Seite 139 bis 192 gegeben.

5

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Carl Hanser Verlag, München, 1993, auf den Seiten 104 bis 123 beschrieben.

10

Durchführung des Verfahrens zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen:

15

Die Reaktionskomponenten werden nach dem an sich bekannten Einstufenverfahren, dem Prepolymerverfahren oder dem Semiprepolymerverfahren zur Umsetzung gebracht, wobei man sich oft maschineller Einrichtungen bedient, z.B. solcher, die in der US-PS 2 764 565 beschrieben werden. Einzelheiten über Verarbeitungseinrichtungen, die auch erfindungsgemäß in Frage kommen, werden im Kunststoff-Handbuch, Band VI, Carl Hanser Verlag, München, 1993, auf den

20

Seiten 139 bis 192 beschrieben.

Erfindungsgemäß lassen sich auch kalthärtende Schaumstoffe herstellen (GB-PS 11 62 517, DE-OS 21 53 086).

25

Selbstverständlich können aber auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

Polyisocyanuratschaumstoffe werden nach den hierfür bekannten Verfahren und Bedingungen hergestellt.

30

Somit können die erfindungsgemäß flammgeschützten Polyurethan-Kunststoffe als Elastomere durch Gießen, als Hart- oder Weichschäume in kontinuierlicher oder

diskontinuierlicher Herstellungsweise oder als geschäumte oder massive Formartikel hergestellt werden.

Bevorzugt sind Weichschaumstoffe, die durch ein Blockverschäumungsverfahren hergestellt werden.

Die nach der Erfindung erhältlichen Produkte finden z.B. folgende Anwendung: Möbelpolsterungen, Textileinlagen, Matratzen, Automobilsitze, Armlehnen und Bauelemente sowie Sitz- und Armaturverkleidungen.

#### Eingesetzte Substanzen

Methanphosphonsäureoxethylat OMPS (Houben-Weyl, Band XII/1, Teil 1, S. 423 – 524) Phosphorgehalt: 12,5 % (m/m), Säurezahl: < 1mg KOH/g,

Hydroxylzahl: 440 mg KOH/g

Tetrakis(2-chlorethyl)ethylendiphosphonat (®Antiblaze V 66, Rhodia Consumer Specialities Limited)

Polyetherpolyol      ®Desmophen PU 20 WB 05, Bayer AG, Polyether-Polyol

Katalysatoren      ®Niax A-1, OSi Specialities Inc., Mischung von 70 % Bis-(2-Dimethylaminomethyl)ether und 30 % Dipropylenglykol

®Dabco 33-LV, Air Products, eine Mischung von 67 % Dipropylenglycol und 33 % Diazabicyclo(2,2,2)octan

Stabilisator      ®Tegostab B8232, Th. Goldschmidt AG, polyethermodifiziertes

Polysiloxan

Toluylen-diisocyanat      ®Desmodur T80, Bayer AG, eine Mischung aus 2,4-Toluylen-diisocyanat und 2,6-Toluylen-diisocyanat

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele erläutert:

Die oben beschriebenen Flammenschutzmittel Antiblaze V 66, OMPS sowie die erfindungsgemäße Mischung aus Hydroxyalkylphosphonaten und chlorierten Phosphorsäureestern (50/50) wurden in Polyurethanweichschäumen mit einem NCO-Index von 105 folgender Formulierung eingearbeitet. Der NCO-Index ist eine

Kennzahl, die das prozentuale Verhältnis der eingesetzten Isocyanatmenge zur stöchiometrischen, d.h. berechneten Isocyanatmenge bei der Umsetzung je einer isocyanataktiven Gruppe mit einer Isocyanatgruppe beschreibt.

##### 5 Tabelle1: Polyurethanweichschaumformulierung

Beispiel	1	2	3
Polyetherpolyol (®Desmophen PU 20 WB 05)	100 Teile	100 Teile	100 Teile
Wasser	4 Teile	4 Teile	4 Teile
Flammschutzmittel	12 Teile V 66	8 Teile OMPS	4 Teile V 66 / 4 Teile OMPS
Bis(2-Dimethylaminoethyl)ether/Glykol-Mischung (®Niax A1)	0,1 Teile	0,1 Teile	0,1 Teile
Diazabicyclo(2,2,2)octane/Dipropylenglycol (®Dabco 33-LV)	0,2 Teile	0,2 Teile	0,2 Teile
Siliconstabilisator (® Tegostab B 8232)	1,0 Teile	1,0 Teile	1,0 Teile
Toluylen-diisocyanat (®Desmodur T80)	Index 105	Index 105	Index 105

Für die Herstellung der Polyurethanweichschäume der Beispiele 1 bis 3 wurden alle Komponenten intensiv vermischt und zuletzt das Toluydendiisocyanat eingearbeitet.

Die Flammfestigkeit der Polyurethanweichschäume der Beispiele 1 bis 3 wurde mittels des FMVSS 302 - Tests (Federal Motor Vehicle Safety Standard) geprüft.

Terminologie zur Beurteilung des Brandverhaltens:

SE                Selbsterlöschend  
SE/NBR        Selbsterlöschend/keine Brennrate  
SE/B            Selbsterlöschend/mit Brennrate  
B                Brennrate

Die Produkte der Beispiele 1 bis 3 erreichten alle die Bransklasse SE.

Die Produkt der Beispiele 1 bis 3 wurden nach verschiedenen Methoden gealtert und sowohl die Stauchhärte als auch die Zugfestigkeit bestimmt.

Wärmealterung\*: 7 Tage bei 140°C nach DIN 53578

Dampfalterung\*\*: Schnellalterung im Dampfautoklaven nach DIN 53578 bei 120°C

5 (5 Stunden, 3 Zyklen).

Stauchhärte: bei 40 % Stauchung nach DIN 53577

Zugfestigkeit: nach DIN 53571

10 Tabelle 2: Zugfestigkeit (alle Werte in N)

Zugfestigkeit	Flammschutzmittel aus Beispiel 1	Flammschutzmittel aus Beispiel 2	Flammschutzmittel aus Beispiel 3
"Anfangsschaum"	11,7	10,8	11,5
Wärmealterung*	10	8	9,3
Dampfalterung**	7,4	4,2	7,2

Tabelle 3: Stauchhärte (alle Werte in kPa)

15

	Flammschutzmittel aus Beispiel 1	Flammschutzmittel aus Beispiel 2	Flammschutzmittel aus Beispiel 3
"Anfangsschaum"	5,37	3,41	5,42
Wärmealterung*	5,96	3,79	6,50
Dampfalterung**	5,07	2,13	5,22

Es konnte somit überraschenderweise gezeigt werden, dass bei einer synergistischen Wirkung der erfindungsgemäßen Mischung aus

20 Hydroxyalkylphosphonaten und chlorierten Phosphorsäureestern die Brandklasse SE (FMVSS) mit Einsatzmengen von 8 php erreicht werden kann, die erwartungsgemäß nur bei alleiniger Verwendung des im Vergleich zu Antiblaze V66 effektiveren Flammschutzmittels OMPS erreichbar schienen.

- Es können flammgeschützte Polyurethane mit geringeren Gehalt an OMPS hergestellt werden, ohne dass die bei Verwendung von hydroxylgruppentragenden Phosphonsäureester erwartete geringe Stauchhärte und Zugfestigkeit der Schaumstoffe beobachtet wird.
- 5 In dieser Weise zeichnet sich damit der mit der erfindungsgemäßen Mischung flammgeschützte Polyurethanweichschaum des Beispiels 3 durch einen im Vergleich zum Beispiel 1 halbierten Chlorgehalt bei nahezu identischen Stauchhärten, Zugfestigkeiten und gleichem Brandverhalten aus.

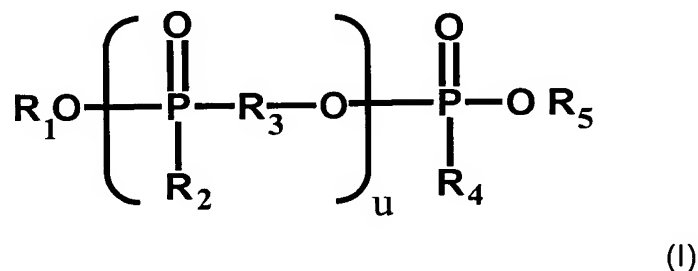
# Patentansprüche

1. Flammwidrige Polyurethanweichschäume mit hoher Alterungsbeständigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Mischung aus Hydroxyalkylphosphonaten und chlorierten Phosphorsäureestern enthalten.

2. Flammwidrige Polyurethanweichschäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung 40 bis 60 Gew.-% Hydroxyalkylphosphonate und 60 bis 40 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester enthält.

3. Flammwidrige Polyurethanweichschäume nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung 45 bis 55 Gew.-% Hydroxyalkylphosphonate und 55 bis 45 Gew.-% chlorierte Phosphorsäureester enthält.

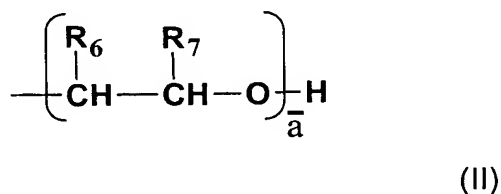
4. Flammwidrige Polyurethanweichschäume nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxyalkylphosphonate der allgemeinen Formel I entsprechen,



in der

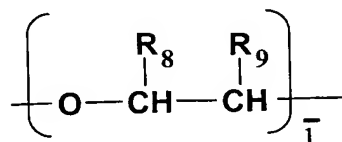
u eine Kettenlänge von 0 bis 10

R<sub>1</sub>, R<sub>5</sub> gleich oder verschieden sind und einen hydroxylgruppenhaltigen Rest der allgemeinen Formel II



R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen

R<sub>3</sub> einen Rest der allgemeinen Formel III



(III)

$\bar{a}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4

$\bar{1}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0 bis 4 bedeuten und

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H oder

eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen.

5. Flammwidrige Polyurethanweichschäume nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $\bar{u}$  eine Kettenlänge von 0 oder 1

$\bar{a}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2

$\bar{1}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 1 bis 2 bedeuten und

R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen stehen

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub> gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für H oder

eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 C-Atomen stehen.

6. Flammwidrige Polyurethanweichschäume nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten um Methanphosphonsäureoxethylat,

Ethanphosphonsäureoxethylat, Methanphosphonsäurepropoxylat, Ethanphosphonsäure-propoxylat, Propanphosphonsäureoxethylat, Propanphosphonsäurepropoxylat, Diethylenglykol-bis-(hydroxyalkoxy)methanphosphonat, und/oder Ethylenglykol-bis-(hydroxyalkoxy)ethanphosphonat handelt.

7. Flammwidrige Polyurethanweichschäume nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den halogenierten Phosphorsäureestern um Tris(2-chlorethyl)phosphat, Tris(2-chlorisopropyl)phos-



phat, Dichlorisopropylphosphat, Trisdichlorisopropylphosphat und/oder Tetrakis(2-chlorethyl)ethylendiphosphat handelt.

8. Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweichschäumen mit hoher Alterungsbeständigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass man organische Polyisocyanate mit Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit üblichen Treibmitteln, Stabilisatoren, Aktivatoren und/oder weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen in Gegenwart von halogenfreien Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern umsetzt.

9. Verfahren zur Herstellung von flammwidrigen Polyurethanweichschäumen mit hoher Alterungsbeständigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass man organische Polyisocyanate mit Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit üblichen Treibmitteln, Stabilisatoren, Aktivatoren und/oder weiteren üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen in Gegenwart einer Mischung von halogenfreien Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern umsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern in einer Menge von 0,01 bis 50 Gewichtsteilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt werden.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsteilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweichschaum, eingesetzt werden.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen aus Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I und chlorierten Phosphorsäureestern in einer Menge von 0,5 bis 10

- Gewichtsteilen, bezogen auf den resultierenden Polyurethanweisschaum, eingesetzt werden.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch  
5 gekennzeichnet, dass es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I um bei Verarbeitungstemperatur flüssige Verbindungen handelt.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 13, dadurch  
10 gekennzeichnet, dass es sich bei den Hydroxyalkylphosphonaten der allgemeinen Formel I um gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen handelt.

## Zusammenfassung

Flammwidrige Polyurethanweichschäume mit hoher Alterungsbeständigkeit

- 5 Die Erfindung betrifft flammwidrige Polyurethanweichschäume mit hoher Alterungsbeständigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Mischung aus Hydroxyalkylphosphonaten und chlorierten Phosphorsäureestern enthalten sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher flammwidriger Polyurethanweichschäume.